

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-097440

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

(51)Int.Cl.

C01G 29/00
C01G 1/00
C04B 35/00
H01B 12/00
H01B 13/00
H01L 39/24

(21)Application number : 03-257941

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1991

(72)Inventor : SUMIYA KEIJI
KUWAJIMA HIDEJI

(54) OXIDE SUPERCONDUCTOR AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an oxide superconductor which undergoes a little lowering of T_c and a little lowering of J_c due to the application of a magnetic field.

CONSTITUTION: An oxide (A) having a compsn. contg. Bi, Sr, Ca and Cu as essential components and represented by a formula $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6-2.4}\text{Ca}_{0.7-1.3}\text{Cu}_{1.7-2.3}\text{O}_x$ (where the numbers show atomic ratio) is mixed with an oxide (B) having a compsn. contg. Ca and Pb as essential components and represented by a formula $\text{Ca}_2\text{Pb}_{0.3-1.3}\text{O}_y$ (where the numbers show atomic ratio) and the resulting mixture is fired to obtain an oxide superconductor consisting of the oxides A, B.

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-97440

(43) 公開日 平成5年(1993)4月20日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
C01G 29/00	ZAA	8516-4G
1/00	S	7202-4G
C04B 35/00	ZAA	8924-4G
H01B 12/00	ZAA	8936-5G
13/00	565 D	8936-5G

審査請求 未請求 請求項の数2 (全4頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-257941

(22) 出願日 平成3年(1991)10月4日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 住谷 圭二

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 ▲くわ▼島 秀次

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 T_c の低下が小さく、磁場の印加による J_c の低下の小さい酸化物超電導体及びその製造法を提供する。

【構成】 ビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅を主成分とし、 $Bi_{1.6 \sim 2.4}Sr_{1.6 \sim 2.4}Ca_{0.7 \sim 1.3}Cu_{1.7 \sim 2.3}O_x$ (但し数字は原子比を表わす) で示される組成からなる酸化物Aとカルシウム及び鉛を主成分とする $Ca_2Pb_{0.3 \sim 1.3}O_y$ (但し数字は原子比を表わす) で示される組成からなる酸化物Bとからなり、該酸化物A及び酸化物Bを混合した後焼成して酸化物超電導体とする。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅を主成分とし、 $\text{Bi}_{1.6\sim 2.4}\text{Sr}_{0.7\sim 1.3}\text{Ca}_{0.7\sim 1.3}\text{Cu}_{1.7\sim 2.3}\text{O}_x$ （但し数字は原子比を表わす）で示される組成からなる酸化物Aとカルシウム及び鉛を主成分とする $\text{Ca}_{0.3\sim 1.3}\text{Pb}_{0.3\sim 1.3}\text{O}_y$ （但し数字は原子比を表わす）で示される組成からなる酸化物Bとからなる酸化物超電導体。

【請求項2】 酸化物A及び酸化物Bを混合した後焼成することを特徴とする酸化物超電導体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物超電導体及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酸化物超電導体としては、1988年、金属材料技術研究所の前田総合研究官らによって発見されたビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅を主成分とする $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 系（以下Bi系とする）超電導体がある。しかしながら該Bi系超電導体は、電気抵抗が零になる臨界温度（以下 T_c とする）が110K付近の2223相を生成しにくいという問題がある。その対策としてBiの一部をPbで置換して2223相を生成しやすくする方法があるが、この方法では2223相の生成温度領域は狭く、かつ焼成に必要な時間も長時間、例えば100時間になってしまうという欠点があった。

【0003】このため T_c は80Kから90Kと低いながらも短時間で、またその生成温度領域が広い2212相を生成するBi系超電導体が注目されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記のBi系超電導体は $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}$ 系超電導体に比べ磁場の印加によって臨界電流密度（以下 J_c とする）が低下しやすいという問題があり、このため超電導磁石、超電導磁気シールド材への適用の面で不利であった。

【0005】本発明は従来の2212相を生成するBi系超電導体に比べ磁場によって J_c が低下しにくく、かつ T_c がY系と変わらない90K級の2212相を生成する酸化物超電導体及びその製造法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の欠点について種々検討した結果、磁場中で超電導状態を保ち、かつ J_c を低下させないためには、超電導体中に磁束をピン留めする点、例えば不純物、添加物、格子欠陥等を導入し、磁束の自由な動きを止めることがその対策として適切であると判断した。

【0007】本発明者らはさらに検討を進めた結果、添加しても超電導特性の劣化しない酸化物を粒界等に生成

させれば、これらがピン留め点になり磁場中での特性向上に寄与できるものと考えた。そこで該酸化物として Ca_2PbO_4 を添加して2212相を生成させたBi系超電導体を得たところ、従来のものに比べ磁場の印加によって J_c が低下しにくくなることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】本発明はビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅を主成分とし $\text{Bi}_{1.6\sim 2.4}\text{Sr}_{0.7\sim 1.3}\text{Ca}_{0.7\sim 1.3}\text{Cu}_{1.7\sim 2.3}\text{O}_x$ （但し数字は原子比を表わす）で示される組成からなる酸化物Aとカルシウム及び鉛を主成分とする $\text{Ca}_{0.3\sim 1.3}\text{Pb}_{0.3\sim 1.3}\text{O}_y$ （但し数字は原子比を表わす）で示される組成からなる酸化物Bとからなる酸化物超電導体及び酸化物A及び酸化物Bを混合した後焼成する酸化物超電導体の製造法に関する。

【0009】本発明において、酸化物超電導体を構成するビスマス、ストロンチウム、カルシウム、銅及び鉛を含む原料については特に制限はしないが、例えば炭酸塩、酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩、金属アルコキシド等の1種又は2種以上を用いることができる。

20 【0010】 $\text{Bi}_{1.6\sim 2.4}\text{Sr}_{0.7\sim 1.3}\text{Ca}_{0.7\sim 1.3}\text{Cu}_{1.7\sim 2.3}\text{O}_x$ の組成からなる酸化物AにおいてSrは1.6～2.4及びCaは0.7～1.3の範囲とされ、この範囲から外れると超電導体含有率が低下し、かつ77K以上で安定して電気抵抗を零にすることが困難、超電導体以外の結晶、ガラス等の異相が生成しやすい等の欠点が生じる。またCuは原子比で1.7～2.3の範囲とされ、この範囲から外れると超電導体含有率が低下し、超電導体以外の結晶、ガラス等の異相が生成しやすい等の欠点が生じる。

30 【0011】一方、 $\text{Ca}_{0.3\sim 1.3}\text{Pb}_{0.3\sim 1.3}\text{O}_y$ の組成からなる酸化物Bにおいて、Pbは0.3～1.3の範囲とされ、この範囲から外れると顕著な効果は認められない。

【0012】O（酸素）の量は、Cuの量、Bi及びCuの酸化状態によって定まる。しかし酸化状態を厳密にそして精度よく測定することができないため本発明においてはx及びyで表わすことにした。

【0013】酸化物Aと酸化物Bとの混合比については、酸化物超電導体中の酸化物Bの分散状態により異なるが、Pbが全組成物中に0.5～14重量%の範囲で含有することが好ましい。

【0014】上記の原料の混合法については特に制限はないが、例えば合成樹脂のボールミル内に合成樹脂で被覆したボール、エタノール等の溶媒及び原料を充てんし湿式混合する方法、溶媒中に原料を溶解した後に共沈生成物を得る共沈法、アルコキシド等の原料を加水分解させてゾルを作製し、これをゲル化させるゾルゲル法等を用いることができる。

50 【0015】本発明では混合した後必要に応じ仮焼を行うが、その仮焼条件において、仮焼温度及び時間は、組

成、原料の配合割合、混合方法等により適宜選定され、また仮焼雰囲気については特に制限はなく大気中、不活性気体中、酸素中等で行うことができる。

【0016】焼成温度及び時間は810～900℃で5～100時間で焼成することが好ましいが、酸化物Aが部分熔融する温度領域で焼成すればさらに好ましい。部分熔融温度とは一般的にジャパニーズ、ジャーナル、オブ、アプライド、フィジクス (Japanese Journal of Applied Physics) Vol. 27号、No. 12 (1988年12月)、L 2276～L 2279頁及び同誌Vol. 28、No. 2 (1989年2月) L 213～L 216頁に示されるように固相の一部が液相を生成し始める温度をさす。

【0017】本発明における部分熔融温度は酸化物超電導体、詳しくは結晶相中の固相の一部分が熔融し始める温度及び／又は2種以上の固相の反応により液相を生成し始める温度を意味する。この部分熔融温度の範囲は組成、焼成雰囲気等の条件で変動する。部分熔融温度は例えば示差熱分析装置 (DTA) の吸熱ピークの開始温度等として調べることができる。

【0018】

【実施例】以下本発明の実施例を説明する。

実施例1～5

ビスマス、ストロンチウム、カルシウム及び銅の比率が原子比で表1に示す組成になるように三酸化ビスマス (高純度化学研究所製、純度99.9%)、炭酸ストロンチウム (レアメタリック製、純度99.9%)、炭酸カルシウム (高純度化学研究所製、純度99.9%)、及び酸化第二銅 (高純度化学研究所製、純度99.9%) を秤量し出発原料Aとした。

【0019】次に上記の出発原料Aを合成樹脂製ボールミル内に合成樹脂で被覆した鋼球ボール及びメタノールと共に充てんし、毎分50回転の条件で72時間湿式混合した。乾燥後アルミナ匣鉢に入れ電気炉を用いて大気中800℃で10時間仮焼し、ついで乳鉢で粗粉碎した後、合成樹脂製ボールミル内にジルコニア製ボール及び酢酸エチルと共に充てんし、毎分50回転の条件で24

時間湿式混合後、乾燥し酸化物Aを得た。

【0020】一方、カルシウムと鉛の比率が原子比で表1に示す組成になるように炭酸カルシウムと一酸化鉛 (共に高純度化学研究所製、純度99.9%) を秤量し出発原料Bとした。

【0021】次に上記の出発原料Bを合成樹脂製ボールミル内に合成樹脂で被覆した鋼球ボール及びメタノールと共に充てんし、毎分50回転の条件で72時間湿式混合した。乾燥後アルミナ匣鉢に入れ電気炉を用いて大気中850℃で10時間仮焼し、ついで乳鉢で粗粉碎した後、合成樹脂製ボールミル内にジルコニア製ボール及び酢酸エチルと共に充てんし、毎分50回転の条件で24時間焼成し酸化物Bを得た。

【0022】この後、酸化物A及び酸化物Bを各々体積比で $O_2 : N_2 = 1 : 10$ の低酸素雰囲気中で880℃で20時間焼成し、ついでこれら焼成したものを各々粉碎した後、表1に示す混合比 (重量%) で混合し、さらに150MPaの圧力で直径30mm、厚さ1mmのペレットにプレス成形後、体積比で $O_2 : N_2 = 1 : 10$ の低酸素雰囲気中で880℃で10時間焼成して酸化物超電導体を得た。

【0023】比較例1～5

表1に示す組成となるように各原料を秤量し、実施例1～5と同様の方法で酸化物Aを得た後、酸化物Bを混入せず体積比で $O_2 : N_2 = 1 : 10$ の低酸素雰囲気中で855℃で100時間焼成し、以下実施例1～5と同様の工程を経て酸化物超電導体を得た。

【0024】次に各実施例及び各比較例で得た酸化物超電導体を長さ20mm×幅4mm×厚さ1mmの直方体に加工し、四端子法で抵抗の温度変化を測定し T_c を求めた。また上記と同様の試料を用いて液体窒素温度 (77.3K) で J_c を測定すると共に液体窒素中0.05テスラの磁場中での $J_{c_{0.05}}$ を測定した。これらの測定結果及び $J_{c_{0.05}}$ と J_c との比を合わせて表1に示す。

【0025】

【表1】

表 1

	酸化物 A (原子比)					酸化物 B (原子比)		混合比 $\frac{Pb}{A+B}$ (重量%)	T _c (K)	J_{c0}^{*1} (A/cm ²)	$\frac{J_{c0.05}^{*2}}{J_{c0}}$
	Bi	Sr	Ca	Cu	Ca	Pb					
実施例 1	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0	6	91	5.8×10^3	0.21	
" 2	2.0	1.8	0.8	2.0	2.0	1.0	8	89	5.3×10^3	0.20	
" 3	2.0	2.2	0.8	2.0	2.0	1.0	10	90	5.4×10^3	0.19	
" 4	2.0	1.6	1.2	2.1	2.0	1.0	12	91	5.7×10^3	0.23	
" 5	2.0	2.3	1.0	2.2	2.0	1.0	14	89	5.6×10^3	0.22	
比較例 1	2.0	2.0	1.0	2.0	—	—	—	90	5.6×10^3	0.02	
" 2	2.0	1.8	0.8	2.0	—	—	—	89	5.4×10^3	0.03	
" 3	2.0	2.2	0.8	2.0	—	—	—	91	5.5×10^3	0.02	
" 4	2.0	1.6	1.2	2.1	—	—	—	90	5.7×10^3	0.04	
" 5	2.0	2.3	1.0	2.2	—	—	—	89	5.2×10^3	0.03	

*1はJ_{c0} 77.3 K零磁場でのJ_cを示す。*2は77.3 K零磁場でのJ_{c0}と77.3 K、0.05テスラでの磁場中でのJ_{c0.05}との比を示す。

【0026】表1から本発明の実施例になる酸化物超電導体は、T_cがほとんど低下せず比較例の酸化物超電導体（従来品）とほぼ同等の値を示し、また磁場の印加によるJ_cの低下が小さいことが示される。これに対し比較例の酸化物超電導体は、磁場の印加によりJ_cの低下

が大きいことが示される。

【0027】

【発明の効果】本発明なる酸化物超電導体は、T_cの低下が小さく、また磁場の印加によるJ_cの低下も小さく、工業的に極めて好適な酸化物超電導体である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H 01 L 39/24

識別記号

庁内整理番号

Z A A Z 8728-4M

F I

技術表示箇所

Best Available Copy